



#### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Satoshi HIRAOKA et al.

Application No.: 10/626,564

Filed: July 25, 2003 Docket No.: 116696

For: PARTICLE FOR A DISPLAY DEVICE, IMAGE DISPLAY MEDIUM AND IMAGE

FORMING APPARATUS

#### **CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-370481 filed on December 20, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff

Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong Registration No. 36,430

JAO:JSA/mlo

Date: November 3, 2003

OLIFF & BERRIDGE, PLC P.O. Box 19928 Alexandria, Virginia 22320 Telephone: (703) 836-6400 DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION
Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年12月20日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-370481

[ST. 10/C]:

Applicant(s):

[JP2002-370481]

出 願 人

富士ゼロックス株式会社

2003年 9月10日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE02-01553

【提出日】 平成14年12月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/01

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株

式会社内

【氏名】 平岡 智

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株

式会社内

【氏名】 曽山 秀彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株

式会社内

【氏名】 山本 保夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表示デバイス用粒子、画像表示媒体および画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正又は負に帯電し得る性質、及び、色彩を有する表示デバイス用粒子において、

窒素原子を、 $0.03 \, \text{mmmol/g} \sim 0.2 \, \text{mmol/g}$ の範囲内で含むことを特徴とする表示デバイス用粒子。

【請求項2】 少なくとも、色材と、樹脂と、窒素原子を含む化合物と、を 用いて作製されたことを特徴とする請求項1に記載の表示デバイス用粒子。

【請求項3】 対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有する表示デバイス用粒子を用いた画像表示媒体において、

前記正負に帯電し得る粒子の少なくとも 1 種が、窒素原子を 0.03 mm o1  $/ g \sim 0.2$  mm o1/ g の範囲内で含むことを特徴とする画像表示媒体。

【請求項4】 前記正負に帯電し得る粒子の少なくとも1種が、黒色もしくは有色であることを特徴とする請求項3に記載の画像表示媒体。

【請求項5】 前記正負に帯電し得る粒子の少なくとも1種が、白色であることを特徴とする請求項3に記載の画像表示媒体。

【請求項6】 対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有し、前記正負に帯電し得る粒子の少なくとも1種が、窒素原子を0.03mmol/g~0.2mmol/gの範囲内で含む表示デバイス用粒子を用いた画像表示媒体に、画像を形成する画像形成装置であって、

前記一対の基板間に、画像情報に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えたことを特徴とする画像形成装置。

# 【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体、及びそれ用いられる表示デバイス用粒子、並びに、画像形成装置に関するものである。

[0002]

# 【従来の技術】

従来より、繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体として、Twisting Ball Display (2色塗り分け粒子回転表示)、電気泳動、磁気泳動、サーマルリライタブル媒体、メモリ性を有する液晶などの表示技術が提案されている。前記表示技術は、画像のメモリ性には優れるが、表示面を紙のような白色表示とすることができず、コントラストが低いという問題があった。

### [0003]

上記のような問題を解決するトナーを用いた表示技術として、導電性着色トナーと白色粒子を対向する電極基板間に封入し、非表示基板の電極内側表面に設けた電荷輸送層を介して導電性着色トナーへ電荷を注入し、電荷注入された導電性着色トナーが非表示基板に対向して位置する表示基板側へ、電極基板間の電界により移動し、導電性着色トナーが表示側の基板内側へ付着して導電性着色トナーと白色粒子とのコントラストにより画像表示する技術が提案されている(非特許文献1参照)。この技術は、画像表示媒体が全て固体で構成されており、白と黒(色)の表示を原理的に100%切り替えることができる点で優れている。しかし、上記技術では、非表示基板の電極内側表面に設けた電荷輸送層に接しない導電性着色トナー、また、他の導電性着色トナーから孤立している導電性着色トナーが存在し、これらの導電性着色トナーは、電荷が注入されないために電界によって移動せずにランダムに基板内に存在するため、濃度コントラストが低くなってしまうという問題がある。

# [0004]

このような問題を改善する目的で、一対の基板と、印加された電界により前記 基板間を移動可能に前記基板の間に封入されると共に、色彩及び帯電特性が異な る複数種類の粒子群と、を含む画像表示媒体が提案されている(特許文献1参照)。この画像表示媒体では、高い白色度と濃度コントラストが得られる。

[0005]

【特許文献1】

特開2001-312225号公報

【非特許文献1】

Japan Hardcopy '99 論文集、p249-252

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この画像表示媒体は、初期において白色濃度、黒色濃度および 濃度コントラストに優れるが、繰返し書き換えたときに、画像濃度が低下して濃 度コントラストが低下したり、画像の均一性が低下して画像むらを生じたりする ことがあった。

[0007]

本発明は、このような従来技術における諸問題を解決することを課題とする。 即ち、本発明は、繰返し書き換えても、画像濃度が低下して濃度コントラストが 低下せず、さらに、画像の均一性が低下して画像むらの発生を防ぐことができる 表示デバイス用粒子、これを用いた画像表示媒体並びに画像形成装置を提供する ことを課題とする。

また、本発明は、駆動電圧を低く設定できると共に、外部からの衝撃および長時間の静置によっても長期に渡って安定な表示画像を確保することのできる画像表示媒体、及びこれを用いた画像形成装置を提供することを課題とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】

上記課題は以下の本発明により達成される。すなわち、本発明は、

<1> 正又は負に帯電し得る性質、及び、色彩を有する表示デバイス用粒子において、

窒素原子を、 $0.03 \, \text{mmol/g} \sim 0.2 \, \text{mmol/g}$ の範囲内で含むことを特徴とする表示デバイス用粒子である。

#### [0009]

<2> 少なくとも、色材と、樹脂と、窒素原子を含む化合物と、を用いて 作製されたことを特徴とする<1>に記載の表示デバイス用粒子である。

### [0010]

 <3> 対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された 少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該2種類以上の粒子 の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し 、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有する表示デバイス用 粒子を用いた画像表示媒体において、

前記正負に帯電し得る粒子の少なくとも 1 種が、窒素原子を 0.03 mm ol  $/ g \sim 0.2$  mm ol / g の範囲内で含むことを特徴とする画像表示媒体である

#### $[0\ 0\ 1\ 1]$

<4> 前記正負に帯電し得る粒子の少なくとも1種が、黒色もしくは有色であることを特徴とする<3>に記載の画像表示媒体である。

#### [0012]

<5> 前記正負に帯電し得る粒子の少なくとも1種が、白色であることを特徴とする<3>に記載の画像表示媒体である。

#### [0013]

前記一対の基板間に、画像情報に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えたことを特徴とする画像形成装置である。

#### [0014]

### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の表示デバイス用粒子及びそれを用いた画像表示媒体、並びに画像形成装置について詳細に説明する。

# [0015]

[本発明の表示デバイス用粒子の構成]

本発明の表示デバイス用粒子は、正又は負に帯電し得る性質、及び、色彩を有する表示デバイス用粒子において、窒素原子を、0.03mmol/g~0.2mmol/gの範囲内で含むことを特徴とする。

表示デバイス用粒子に含まれる窒素原子の含有量が上記範囲を外れた場合には、表示デバイス用粒子同士が凝集するために、繰返し書き換えた際に、画像濃度が低下して濃度コントラストが低下し、さらに、画像の均一性が低下して画像むらが発生する。

なお、本発明の表示デバイス用粒子に含まれる窒素原子の含有量は、0.04 mm o  $1/g\sim0.15$  mm o  $1/g\sim0.15$  mm o  $1/g\sim0.12$  mm o

## [0016]

本発明の表示デバイス用粒子に含まれる窒素原子は、表示デバイス用粒子が帯電する際に、プラスに帯電する起点として機能する役割を有するものである。従って、表示デバイス用粒子に含まれる窒素原子の結合形態は、プラスに帯電する起点として機能するのであれば、如何なる結合形態を取るものであってもよいが、具体的には、第1~第3アミンの結合形態を取ることが好ましい。

### $[0\ 0\ 1\ 7]$

なお、色材が帯電制御剤を兼ねてもよい。また、表示デバイス用粒子に含まれる窒素原子は、色材や樹脂に含まれる形で供給されてもよく、あるいは、色材や 樹脂とは別に窒素原子を含む化合物(以下、「含窒素化合物」と略す)として供 給されてもよい。しかしながら、懸濁重合等の湿式重合法を利用して本発明の表示デバイス用粒子を作製しようとする場合には、表示デバイス用粒子に含まれる 窒素原子の含有量の調整や、窒素原子の結合形態の選択等が容易な後者が好ましい。

#### [0018]

### (含窒素化合物)

本発明の表示デバイス用粒子の作製に際して用いられる含窒素化合物としては、特に限定されないが、含窒素化合物に含まれる窒素原子が第1~第3アミンの結合形態を有するものであることが好ましく、また、重合反応や架橋反応が可能な反応性基を含むモノマーであることが好ましい。なお、モノマー中に含まれる窒素原子の数は1つ以上であれば特に限定されない。

このような特徴を有する含窒素化合物について、下記一般式(1)に示すような1つの窒素原子と、この窒素原子に結合する1つの重合反応や架橋反応が可能な基を含むような分子構造を有するモノマーを具体例として以下に詳細に説明するが、本発明に用いられる含窒素化合物は以下の一般式(1)で示される具体例のみに限定されるものではない。

[0019]

【化1】

[0020]

一般式(1)において、Raは、反応性基(重合反応および/または架橋反応が可能な基)を表しており、例えば、1価のアクリル酸エステルや、1価のメタアクリル酸エステル等のような重合反応可能な2重結合を含むような公知の重合反応性および/または架橋反応性の官能基であれば特に限定されない。

また、 $R_1$ および $R_2$ としては、水素原子、アルキル基、フェニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等が挙げられ、 $R_1$ で表される基の構造と、 $R_2$ で表され

る基の構造とは同一であっても異なっていてもよい。

### $[0\ 0\ 2\ 1]$

なお、 $R_1$ や $R_2$ がアルキル基である場合には、その炭素数は $1\sim8$ の範囲内が 好ましく、 $1\sim3$ の範囲内がより好ましく、メチル基やエチル基であることが特 に好ましい。

### [0022]

以上に説明したような一般式(1)で表されるような含窒素化合物の具体例として、例えば、Raが1価のアクリル酸エステルや、1価のメタアクリル酸エステルであり、 $R_1$ および $R_2$ がアルキル基であるような場合には、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルるとのモノマーが挙げられる。

### [0023]

なお、一般式(1)で表されるようなモノマーを用いて本発明の表示デバイス 用粒子を作製する場合には、表示デバイス用粒子に含まれる窒素原子の含有量が、既述したように $0.03\,\mathrm{mmol/g}\sim0.2\,\mathrm{mmol/g}$ の範囲内となるように、一般式(1)で表されるようなモノマーの配合量を調整すればよいが、 $0.04\,\mathrm{mmol/g}\sim0.12\,\mathrm{mmol/g}$ の範囲内となるように、一般式(1)で表されるようなモノマーの配合量を調整することが好ましい。

### [0024]

#### (色材)

本発明の表示デバイス用粒子に用いられる色材としては、公知のものであれば 特に限定されないが、具体的には以下のものが挙げられる。

黒色系の色材としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、等有機、無機系の染・顔料系の黒色材が挙げられる。

白色系の色材としては、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、亜鉛 華、鉛白、硫化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム等の白顔 料が挙げられる。

### [0025]

その他、有彩色の色材としては、フタロシアニン系、キナクリドン系、アゾ系、縮合系、不溶性レーキ顔料、無機酸化物系の染顔料を使用することができる。 具体的には、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デユポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3、等が代表的なものとして好適に挙げられる。

これらの染顔料は、必要に応じて、分散性改良のための表面処理等が施されて もいてもよい。

## [0026]

有彩色の特定顔料としては、カラーフィルター用の顔料などがあり、 $400nm \sim 500nm$ の範囲に極大の吸収波長を持つ青色顔料、 $500nm \sim 600nm$  mの範囲に極大の吸収波長を持つ緑色顔料、及び $600nm \sim 700nm$ の範囲に極大の吸収波長を持つ赤色顔料などが挙げられる。より具体的には、青色顔料の例としては、C. I. ピグメント・ブルー15(15:3、15:4、15:6など)、21、22、60、64など、緑色顔料の例としては、C. I. ピグメント・グリーン 7、10、36、47など、赤色顔料の例としては、C. I. ピグメント・レッド9、97、122、123、144、149、166、168、177、180、192、215、216、224などが挙げられる。

### [0027]

この特定顔料は、マスターバッチ顔料として用いられることが好ましい。ここで、マスターバッチとは、色材配合の経済性、色材の分散及び均一性の向上、更には、射出、押し出し成形、計量等の容易性などを改善することを目的として考え出された、最終成形物(本発明では、表示デバイス用粒子)に対する予備的混合物であり、原料樹脂に所望の色彩を有する顔料を高濃度(通常、5~50質量%)で混合、混練し、ペレット状(又はフレーク状、板状)に加工されたものを指す。

# [0028]

マスターバッチ顔料に用いられる原料樹脂としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ローオクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2ーエチルへキシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ローブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ローオクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2ーエチル、メタクリル酸ステアリル、アクリルドデシル、メタクリル酸2ーエチルへキシル、メタクリル酸ステアリル、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸イリシジル、アクリル酸、メタクリル酸、2ービニルピリジン等のラジカル重合性単量体のホモ重合体および共重合体、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

### [0029]

マスターバッチ顔料の製造方法を以下に示す。まず、上記特定顔料と上記原料 樹脂とを、有機溶媒中に粉砕分散させ、顔料分散液を調製する。ここで、粉砕分 散処理には、サンドミル、ボールミル、アトライタ等の媒体攪拌ミルが使用され る。また、粉砕分散処理は、バッチ式および連続式のいずれの方式によって行っ てもよい。その後、この顔料分散液から有機媒媒を除去し、次いで、粉砕を行っ て、原料樹脂中に特定顔料が均一に分散したマスターバッチ顔料を製造する。

このようにして得られたマスターバッチ顔料を用いて、本発明の表示デバイス 用粒子を製造する場合には、マスターバッチ顔料をモノマー中に添加し、分散さ せて用いる。

#### [0030]

色材として、帯電制御剤を兼ねるものの構造としては、電子吸引基あるいは電子供与基をもつもの、金属錯体等のものが挙げられる。その具体例としては、C. I. ピグメント・バイオレット 3、C. I. ピグメント・バイオレット 3、C. I. ピグメント・ブラック 1 等が挙げられる。

### [0031]

色材の添加量は、色材の比重を 1 としたとき、粒子全体に対して  $1\sim6$  0 質量%の範囲とすることが好ましく、  $5\sim5$  0 質量%の範囲とすることがより好ましい。

また、色材が特定顔料である場合、色材の比重を 1 としたとき、粒子全体に対して  $1\sim6$  0 質量%の範囲とすることが好ましく、  $5\sim3$  0 質量%の範囲とすることがより好ましい。

#### [0032]

### (樹脂)

樹脂としては、ポリオレフィン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、ポリビニルブチラール、等のポリビニル系樹脂;塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体;スチレンーアクリル酸共重合体;オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂、及びその変性;ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンのようなフッ素樹脂;ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート;アミノ樹脂;エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、複数の樹脂を混合して使用しても良い。これら樹脂は、架橋させていてもよい。更に、樹脂としては、従来の電子写真法に用いられるトナー用の主要成分として知られる公知の結着樹脂を、問題なく使用することができる。特に、架橋成分を含んだ樹脂を用いることが好ましい。

#### [0033]

#### (ポリマー微粒子)

ポリマー微粒子としては、従来公知のポリマーを使用することができるが、併用する色材よりも比重の低いものを使用することが好ましく、また、ポリマー微粒子自身が色彩を有する場合、併用する色材が有する色彩を考慮して、適宜、選択して使用することが好ましい。更に、併用する樹脂としては、後述するものを使用することができるが、メタクリル系、又は、アクリル系樹脂が好ましく用いられる。

### [0034]

ポリマー微粒子としては、具体的には、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、尿素ホリマリン樹脂、スチレン・アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂等を単独又は複数組み合わせて使用することができるが、これらに限定されるものではない。これらの樹脂は、架橋構造を有していることが好ましく、更に、併用する樹脂相よりも屈折率が高いものであることがより好ましい。

## [0035]

ポリマー微粒子は、球形、不定形、偏平形などの形状を有するものを使用する ことができるが、球形であることがより好ましい。

ポリマー微粒子の体積平均粒子径は、表示デバイス用粒子よりも小さいものであれば用いることができるが、 $10\mu$  m以下であることが好ましく、 $5\mu$  m以下であることがより好ましい。また、粒度分布はシャープなものがよく、より好ましくは、単分散であることが好ましい。

## [0036]

更に、より小さい比重の表示デバイス用粒子を作製する観点から、ポリマー微粒子の一部又は全部が、中空粒子からなることが好ましい。かかる中空粒子の体積平均粒子径は、表示デバイス用粒子よりも小さいものであれば用いることができるが、 $10\mu$  m以下であることが好ましく、 $5\mu$  m以下であることがより好ましい。特に、中空粒子の場合、光の散乱の観点から、体積平均粒子径は、 $0.1 \sim 1\mu$  mであることが更に好ましく、 $0.2 \sim 0.5\mu$  mであることが特に好ましい。

#### [0037]

ここで、「中空粒子」とは、粒子内部に空隙を有するものを指す。空隙は10~90%であることが好ましい。また、「中空粒子」は、中空のカプセル状態のものであっても、粒子の外壁が多孔質状態のものであってもよい。

#### [0038]

また、中空粒子は、中空のカプセル状態のものは外殻部の樹脂層と粒子内部の空気層との界面における屈折率の差、外壁が多孔質状態のものは外壁と空洞の間の屈折率の差、によって起こる光の散乱を利用して白色度を上げること、及び隠

蔽性を高めることがができるため、白色の表示デバイス用粒子に内在させることが特に好ましい。

また、本発明の表示デバイス用粒子において、ポリマー微粒子の添加量は、表示デバイス用粒子全体に対して、1~40質量%の範囲であることが好ましく、1~20質量%の範囲であることがより好ましい。ポリマー微粒子の添加量が1質量%より少ない場合には、ポリマー微粒子の添加による比重の低減の作用が現われずらい場合がある。また、ポリマー微粒子の添加量が40質量%より多い場合には、好ましい形態の表示デバイス用粒子を作製する際における分散性等の製造性が劣る場合がある。

### [0039]

### (その他の添加剤)

本発明の表示デバイス用粒子には、必要に応じて、帯電性を制御するために、 帯電制御剤を添加してもよい。帯電制御剤としては、電子写真用トナー材料に使 用される公知のものが使用でき、例えば、セチルピリジルクロライド、P-51 、P-53 (オリエント化学工業製)等の第4級アンモニウム塩、サリチル酸系 金属錯体、フェノール系縮合物、テトラフェニル系化合物、カリックスアレン化 合物、また、酸化金属微粒子、又は、各種カップリング剤により、表面処理され た酸化金属微粒子を挙げることができる。

#### $[0\ 0\ 4\ 0\ ]$

帯電制御剤としては、無色、低着色力、又は、含まれる粒子全体の色と同系色であることが望ましい。無色、低着色力、又は、含まれる粒子全体の色と同系色(つまり、粒子に含まれる色材の色と同系色)の帯電制御剤を使用することにより、選択される粒子の色相へのインパクトを、低減することができる。

#### $[0\ 0\ 4\ 1]$

ここで、「無色」とは、色彩を有しないことを意味し、「低着色力」とは、含まれる粒子全体の色彩に与える影響が小さいことを意味する。また、「含まれる粒子全体の色と同系色」とは、それ自身色相を有するものの、含まれる粒子全体の色と同色ないし、近似した色相であり、結果として、含まれる粒子全体の色彩に与える影響が小さいものであることを意味し、例えば、白色顔料を色材として

含有する粒子において、白色の帯電制御剤は、「含まれる粒子全体の色と同系色」の範疇に含まれる。いずれにしても、帯電制御剤の色としては、「無色」、「低着色力」、「含まれる粒子全体の色と同系色」にかかわらず、それが含まれる粒子の色が、所望の色となるようなものであればよい。

# [0042]

帯電制御剤の添加量は、好ましくは $0.1\sim10$ 質量%、より好ましくは $0.5\sim5$ 質量%がよい。また、帯電制御剤の粒子中における分散単位の大きさとしては、体積平均粒子径で、 $5\,\mu$  m以下のものが好適に用いられ、 $1\,\mu$  m以下のものであることが好ましい。また、粒子中において相溶状態で存在していてもよい

### [0043]

本発明の表示デバイス用粒子には、更に、抵抗調整剤が添加されることが好ましい。抵抗調整剤を添加することにより、粒子相互間の電荷交換を早くすることが可能となり、表示画像の早期安定化を達成することが可能となる。ここで抵抗調整剤とは、導電性の微粉末のことを意味し、特に、電荷交換や、電荷の漏洩を適度に生じる導電性の微粉末であることが好ましい。抵抗調整剤を共存させることにより、長期にわたる粒子間摩擦や、粒子一基板表面間摩擦による粒子の荷電量の増大、いわゆるチャージアップを回避することが可能となる。

#### $[0\ 0\ 4\ 4]$

抵抗調整剤としては、体積抵抗率が $1\times10^6\Omega$  c m以下、好ましくは、 $1\times10^4\Omega$  c m以下の無機微粉末が好適に挙げられる。具体的には、例えば、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、各種導電性酸化物でコートされた微粒子、例えば、酸化スズコートされた酸化チタン等などが挙げられる。抵抗調製剤としては、無色、低着色力、又は、含まれる粒子全体の色と同系色のものであることが好ましい。これらの用語の意義については、帯電制御剤のところで説明したものと同様である。抵抗調整剤の添加量としては、着色粒子の色を妨げない範囲であれば問題無く、 $0.1\sim10$  質量%程度が好ましい。

# [0045]

本発明の表示デバイス用粒子の粒子径としては、一概には言えないが、良好な

画像を得るためには、体積平均粒子径が、 $1\sim100\mu$ m程度が好ましく、 $3\sim30\mu$ m程度がより好ましく、これらの粒度分布はシャープなものがよく、より好ましくは、単分散であることが好ましい。

## [0046]

(表示デバイス用粒子の製造方法)

本発明の表示デバイス用粒子は、懸濁重合、乳化重合、分散重合などの球状粒子を製造する湿式製法や、従来の不定形粒子を製造する粉砕分級法等が挙げられる。また、粒子の形状を揃える為に、熱処理を施すことも好適に行うことができる。

#### [0047]

また、粒度分布を揃える方法として、分級操作により、調整することができる。例えば、各種振動篩、超音波篩、空気式篩、及び湿式篩、遠心力の原理を使用したローター回転式分級機、風力分級機等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独、又は、多数組み合わせることにより、所望の粒度分布に調整できる。特に精密に調整する場合は、湿式篩を使用するのが好ましい。

#### [0048]

また、粒子形状を制御する方法(形状係数を制御する方法)としては、次に示す方法等が好適に挙げられる。例えば、特開平10-10775号公報記載の溶媒にポリマーを溶解し、着色剤を混合し、無機分散剤の存在下で水系媒体中に分散し粒子化させる、所謂、懸濁重合法において、モノマーと相溶性のある(溶媒と相溶性のない、もしくは、少ない)重合性のない有機溶媒を添加し、懸濁重合をおこない、粒子を作製、取り出し、乾燥させる工程で、有機溶媒を除去させる乾燥方法を適宜選択する方法が好適に挙げられる。

#### [0049]

この乾燥方法としては凍結乾燥法が好適に挙げられ、この凍結乾燥法においては、-10℃ないし-200℃(好ましくは、-30℃ないし-180℃)の範囲で行うことが好ましい。また、凍結乾燥法は、圧力40Pa以下程度で行うが、特に13Pa以下で行うことが好ましい。ここで、有機溶媒としては、酢酸メ

チル、酢酸プロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶剤、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤等が挙げられる。これらの溶媒は、ポリマーを溶解できることが好ましく、また、水に溶解する割合が0~30質量%程度であるものが好ましい。また、工業化を行うに当たり、安全性、コスト及び生産性をも考慮すると、シクロヘキサンが特に好ましい。

### [0050]

また、特開 2000-292971 号公報記載の小粒子を凝集させ、合一させ、所望の粒子径に増大させる方法。また、従来公知な溶融混練、粉砕、分級法などで得られた粒子に機械的な衝撃力(例えば、ハイブリダイザー(奈良機械製作所)、オングミル(ホソカワミクロン)、 $\theta$  コンポーザー(徳寿工作所)等)を加える方法や、加熱させる方法等でも粒子形状を制御させるができる。

### [0051]

#### [本発明の画像表示媒体の構成]

本発明の画像表示媒体は、対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該2種類以上の粒子の少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有する画像表示媒体であって、前記正負に帯電し得る粒子のうち少なくとも1種が、上記本発明の表示デバイス用粒子であることを特徴とする。

### [0052]

#### (2種類以上の粒子からなる粒子群)

本発明における2種類以上の粒子からなる粒子群は、そのうちの少なくとも1種類(第1の粒子)が正に、他の少なくとも1種類(第2の粒子)が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有する

### [0053]

本発明の画像表示媒体においては、第1の粒子及び第2の粒子の少なくとも一方の粒子の比重を低減させることで、上記課題を解決している。即ち、本発明の画像表示媒体は、第1の粒子及び第2の粒子の少なくとも一方の粒子として、窒素原子を0.03mmol/g~0.2mmol/gの範囲内で含む本発明の表示デバイス用粒子を用いることで、粒子間の凝集性及び基板との剥離性を低減させ、安定した表示画像を保持させることができる。従って、本発明の画像表示媒体は、駆動電圧を低く設定できると共に、外部からの衝撃及び長時間の静置よっても長期に渡って安定な表示画像を確保することが可能となる。

#### $[0\ 0\ 5\ 4]$

なお、上記説明においては、正に帯電する第1の粒子と、負に帯電する第2の 粒子とが、それぞれ1種類ずつであることを前提とした表現を用いたが、両者は それぞれ1種類のみであっても2種類以上であっても問題なく、2種類以上の場 合においても、そのうち一種が本発明の表示デバイス用粒子で構成されていれば 、上記と同様の作用機構により本発明の効果が発揮される。

## [0055]

以下、本発明の画像表示媒体において、第1の粒子及び第2の粒子、つまり正 負に帯電し得る双方の粒子の総称を「表示粒子」と称することとする。かかる表 示粒子は、双方が共に上記本発明の表示デバイス用粒子で構成されていることが 好ましいが、窒素原子を0.03mmol/g~0.2mmol/gの範囲内で 含んでいない従来公知の表示デバイス用粒子を併用することもできる。

#### [0056]

併用可能な従来公知の粒子としては、少なくとも、色材及び樹脂から構成されており、色材及び樹脂は上記本発明の表示デバイス用粒子と同様のものを用いることができる。また、必要に応じて帯電制御剤やポリマー微粒子等の他の成分が含まれてもよく、色材が帯電制御剤を兼ねる構成であってもよい。

#### [0057]

本発明の画像表示媒体において、表示粒子の一方は、白色であることことが好ましく、言い換えれば、表示粒子の一方に、白色系の色材を含むことが好ましい。一方の粒子を白色にすることにより、他方の粒子の着色力、濃度コントラスト

を向上することができる。この時、一方の粒子を白色にするための白色系の色材としては、酸化チタンが好ましい。色材として酸化チタンを使用することにより、可視光の波長の範囲において、隠蔽力を高くでき、より、一層濃度コントラストを向上させることができる。白色系の色材として、特にこのましくは、ルチル型の酸化チタンである。

## [0058]

本発明に用いられる酸化チタンは、異なる粒子径を有する2種類以上のものを 併用することが好ましい。酸化チタンは、一般的に、分散性が悪く、分散性を向 上させても、径が大きいものは、比重が重い分、2次、3次凝集の発生が早く、 分散安定性が悪く、隠蔽力を十分発揮できないという場合があった。一方、粒子 径の小さいものは、光の散乱を十分起こすことができず、やはり隠蔽力が小さい という場合があった。従って、平均粒子径の異なる2種類以上の酸化チタンを併 用することにより、分散安定性及び隠蔽性の向上の両立をなすことが可能となっ た。

# [0059]

使用可能な酸化チタンの一次粒子径は、好ましくは、少なくとも 1 種類は、光学的に隠蔽性の高い粒子径である、 $0.1 \mu m \sim 1.0 \mu m$ であるものがよく、他方の酸化チタンの一次粒子径は、 $0.1 \mu m$ 未満のものが好ましい。

また、粒子径の小さい酸化チタンには、表面処理を実施してもよい。表面処理 剤としては、白色度に影響を与えない範囲で、各種カップリング剤、有機物を溶 媒で溶解させたものが使用できる。

### [0060]

ここで、酸化チタンを含有する白色の表示粒子は他の色材を有する表示粒子に 比べて特に比重が大きいため、当該表示粒子としてポリマー微粒子を含むような 表示デバイス用粒子を用いることは特に好ましい。また、かかる表示デバイス用 粒子に内在するポリマー微粒子を中空粒子にすることで、白色度も高まるため、 より高いコントラストを期待することもできる。

#### [0061]

なお、本発明は、表示粒子の一方が白色であることに制限されるものではない

。例えば、表示粒子の一方が黒色もしくは有色であってもよい。但し、当該有色 とは、黒色および白色以外の色を意味する。この場合は、例えば、黒色(あるい は有色)の文字とこの色と異なる他の色の文字や記号を切替えて表示するときに 特に有効である。

また、表示粒子においては、そのうち一方が正に、他方が負に帯電し得る性質を有するように調整する必要があるが、異なる種類の粒子が衝突したり、摩擦されたりすることで帯電するときには、両者の帯電列の位置関係により、一方が正に、他方が負にそれぞれ帯電する。このため、例えば、上述した帯電制御剤を適宜選択することにより、この帯電列の位置を適切に調整することができる。

## [0062]

表示粒子の粒度としては、表示粒子が白色粒子および黒色粒子からなる場合に、例えば、白色粒子と黒色粒子の粒子径、及び分布をほぼ同等にすることで、いわゆる2成分現像剤のような大粒子径粒子が小粒子径粒子に囲まれ、大きな粒子本来の色濃度を下げる原因となるような付着状態が回避されるので、高い白色濃度及び黒色濃度が得られる。このような観点からは、表示粒子の粒度分布は、変動係数で15%以下程度が好ましく、単分散であることが特に好ましい。なお、当該変動係数とは、表示粒子の粒度分布における体積平均粒子径の標準偏差を、この体積平均粒子径の算術平均値で割った値を100倍したものである。

## [0063]

また、コントラストは白黒粒子の混合比によっても変化することがある。従って、表示粒子の表面積が同等になる程度の混合比率が望ましい。これから大きくずれると比率の多い粒子の色が強くなることがる。但し、同色で濃い色調の表示と淡い色調の表示でコントラストを付けたい場合や、2種類の着色粒子が混合して作り出す色で表示したい場合はこの限りではない。

## [0064]

#### (基板)

本発明の画像表示媒体に用いられる基板は、対向配置され対を成すようにして 用いられるものであり、この一対の基板間の空隙には前記表示粒子が封入される 。本発明において、基板とは、導電性を有する板状体(導電性基板)であり、画 像表示媒体としての機能を持たせるためには、一対の基板のうち少なくとも一方が透明な透明導電性基板であることが必要となる。その際は、当該透明導電性基板が表示基板となる。

## [0065]

導電性基板としては、基板自体が導電性であっても、絶縁性の支持体表面を導電化処理したものであってもよく、また、結晶であるか非晶質であるかは問わない。基板自体が導電性である導電性基板としては、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、クロム等の金属及びその合金結晶、Si, GaAs, GaP, GaN, SiC, ZnOなどの半導体を挙げることができる。

#### [0066]

絶縁性の支持体としては、高分子フィルム、ガラス、石英、セラミック等を挙 げることができる。絶縁性の支持体の導電化処理は、上記基板自体が導電性であ る導電性基板の具体例で挙げた金属又は金、銀、銅等を、蒸着法、スパッター法 、イオンプレーティング法などにより成膜して行うことができる。

### [0067]

透明導電性基板としては、絶縁性の透明支持体の片面に透明電極が形成された 導電性基板、又はそれ自体導電性を有する透明支持体が用いられる。それ自体導 電性を有する透明支持体としては、ITO(Indium Tin Oxide )、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料 を挙げることができる。

#### [0068]

絶縁性の透明支持体としては、ガラス、石英、サファイア、MgO, LiF, CaF<sub>2</sub>等の透明な無機材料、また、弗素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ等の透明な有機樹脂のフィルム又は板状体、更にまた、オプチカルファイバー、セルフォック光学プレート等が使用できる。

#### [0069]

上記透明支持体の片面に設ける透明電極としては、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料を用い、蒸着、イオン

プレーティング、スパッタリング等の方法により形成したもの、あるいはA1, Ni, Au等の金属を蒸着やスパッタリングにより半透明になる程度に薄く形成 したものが用いられる。

#### [0070]

これら基板において、対向する側の表面は、表示粒子の帯電極性に影響を及ぼすので、適切な表面状態の保護層を設けることも好ましい態様である。保護層は、主に基板への接着性、透明性、及び帯電列、更には低表面汚染性の観点から選択することができる。具体的な保護層の材料としては、例えばポリカーボネート樹脂、ビニルシリコーン樹脂、フッ素基含有樹脂等を挙げることができる。樹脂の選択は、使用する表示粒子に含まれる主成分、及び、表示粒子との摩擦帯電の差が小さいものが選択される。

### [0071]

## 「本発明の画像形成装置の実施の形態]

以下、図面を参照して本発明の画像表示媒体を用いた、本発明の画像形成装置のについて詳細に説明する。なお、同様の機能を有すものは全図面通して同じ符号を付し、その説明を省略する場合がある。

#### [0072]

#### -第1実施形態-

図1は、本発明の画像形成装置の一例(第1の実施形態)を示す概略構成図である。

第1の実施形態に係る画像形成装置12は、図1に示すように電圧印加手段201を備えている。画像表示媒体10は、画像が表示される側の表示基板14と、これに対向する非表示基板16との間に、これら2つの基板の外周を封止するようにスペーサ204が設けられ、表示基板14、非表示基板16およびスペーサ204で仕切られた隙間に表示粒子として黒色粒子18及び白色粒子20とが封入されている。表示基板14及び非表示基板16の対向面には、後述するように透明電極205が付されているが、非表示基板16の対向面に設けられた透明電極205は接地されており、表示基板14の対向面に設けられた透明電極205は接地されており、表示基板14の対向面に設けられた透明電極205は電圧印加手段201と接続されている。

# [0073]

次に、画像表示媒体10の詳細について説明する。

画像表示媒体10を構成する表示基板14及び非表示基板16には、例えば、サイズが $50\times50\times1$ . 1mmで、対向面に透明電極205としてI T O透明電極が設けられた7059 ガラス基板を使用することができる。表示基板14及び非表示基板16の対向面に設けられた透明電極205の表面にはポリカーボネート樹脂層206(厚さ $5\mu$  mのポリカーボネート樹脂(PC-Z)からなる層)が設けられている。

スペーサ204としては、 $40\times40\times0$ . 3 mmのシリコンゴムプレートの中央部を $15\times15$  mmの正方形に切り抜いて空間を形成したものを利用することができる。

#### [0074]

画像表示媒体10の作製に際してはこのシリコンゴムプレートを非表示基板16の対向面側上に設置する。次に、表示粒子として、例えば、体積平均粒子径20μmの酸化チタン含有の球状白色粒子20と、体積平均粒子径20μmのカーボン含有球状黒色粒子18、とを質量比2対1の割合で混合し、この混合粒子約15mgを非表示基板16の対向面側上に設置されたシリコンゴムプレートの正方形に切り抜かれた部分にスクリーンを通して振るい落とす。その後、このシリコンゴムプレートに表示基板14の対向面側を密着させ、両基板間をダブルクリップで加圧保持して、シリコンゴムプレートと両基板とを密着させ、画像表示媒体10を形成する。

なお、黒色粒子18および白色粒子20の少なくともいずれか一方は本発明の 表示デバイス用粒子が用いられる。

#### [0075]

#### 一第2実施形態-

以下、図面を参照して本発明の第2実施形態を詳細に説明する。

図2は、本発明の画像形成装置の他の例(第2の実施形態)を示す概略構成図であり、単純マトリックスを用いた画像表示媒体10に画像を形成するための画像形成装置12について示したものである。

帯電性の異なる複数の(不図示の)表示粒子群が封入された画像表示媒体10の平面方向には、縦および横方向の電圧を制御する電極403An及び404Bn(nは正数)が単純マトリックス構造となるように配置されている。電極403Anは、波形発生装置405B及び電源405Aにより構成された電界発生装置405の電源405Aに接続されており、電極404Bnは、波形発生装置402B及び電源402Aにより構成された電界発生装置402の電源402Aに接続されている。また、電極404Bn、電源405A、電極403Anはシーケンサー406に接続されている。

#### [0076]

画像の表示に際しては、電界発生装置402、或いは、電界発生装置405により、各電極403An、404Bnに電位を発生させ、シーケンサ406によって電極の電位駆動タイミングを制御して、各電極の電圧の駆動を制御し、片方の面の電極403A1~Anには1行単位で表示粒子が駆動できる電界を付与し、他方の面の電極404B1~Bnには画像情報に応じた電界を面内同時に付与させることができる。

#### [0077]

図3~図5は、図2に示す画像形成装置12の任意の面での画像形成部(画像表示媒体10)の模式断面図の例を示したものである。

表示粒子18、20は、電極面あるいは基板面に接触しており、基板14または基板16の少なくとも一方の面は透明で表示粒子18,20の色を外部から透過してみることができるものである。電極403A,404Bは、図3に示すように、基板14および16が向き合う面側に埋めこまれて一体化していてもよく、図4に示すように基板14、16の内部に埋めこまれて一体化してもよく、図5のように表示基板14および非表示基板16が向き合う面と反対側の面から少し離れた位置に、表示基板14および非表示基板16と分離して設けられてもよい。

### [0078]

画像形成装置12に適宜電界の設定を行なうことにより、単純マトリックス駆動による表示が可能になる。なお、表示粒子18、20は電界に対して移動のし

きい値を持つものであれば駆動は可能であり、表示粒子18、20の色、帯電極性、帯電量、などの制限を受けるものではない。

#### [0079]

#### -第3実施形態-

以下、図面を参照して本発明の第3実施形態を詳細に説明する。図6は本発明の画像形成装置の他の例(第3の実施形態)を示す概略構成図であり、具体的には印字電極を用いた画像形成装置について示したものである。

図6に示す画像形成装置12は、印字電極11と、この印字電極に対向配置されアースに接続された対向電極26から構成されている。

印字電極11と対向電極26との間は画像表示媒体10が矢印B方向に搬送可能である。画像表示媒体10は一対の基板(表示基板14および非表示基板16)、この基板間に封入された表示粒子18,20から構成され、矢印B方向への搬送に際しては、非表示基板16側が対向電極26と近接ないし接触し、表示基板側が、印字電極11に近接するように搬送される。

なお、印字電極11は、基板13と、基板13の表示基板14側に設けられた 電極15とからなり、印字電極11は不図示の電源に接続されている。

#### [0080]

次に、印字電極11の表示基板14側に設けられた電極15の配置や形状について説明する。図7は、印字電極に設けられた電極パターンの例について示す模式図であり、図6において、印字電極11の電極15が設けられた面を、非表示基板16側から表示基板14方向へと見た場合について示したものである。

電極15は、図7(A)に示すように、表示基板14の片側の面に画像表示媒体10の搬送方向(図中矢印B方向)に対して略直交する方向(すなわち、主走査方向)に沿って画像の解像度に応じて所定間隔に1列に並べられている。電極15は、図7(B)に示すように正方形でもよいし、図7(C)に示すようにマトリックス状に配置されていてもよい。

#### [0081]

次に、印字電極の詳細について説明する。図8は、印字電極の概略構成図について示したものである。

各電極15には、図8に示すように、AC電源17AとDC電源17Bとが接続制御部19を介して接続されている。接続制御部19は、一端が電極15に接続され、かつ、他端がAC電源17Aに接続されたスイッチ21Aと、一旦が電極15に接続され、かつ、他端がDC電源17Bに接続されたスイッチ21Bからなる複数のスイッチで構成されている。

## [0082]

このスイッチ21A、21Bは制御部60によりオンオフ制御され、AC電源17A及びDC電源17Bと電極15とを電気的に接続する。これにより、交流電圧や直流電圧、又は交流電圧と直流電圧とを重畳した電圧を印加することができる。

## [0083]

次に、第3の実施形態における作用を説明する。

まず、画像表示媒体10が図示しない搬送手段により図中矢印B方向へ搬送され、印字電極11と対向電極26との間に搬送されると、制御部60は、接続制御部19に指示して全てのスイッチ21Aをオンさせる。これにより、すべての電極15にAC電源17Aから交流電圧が印加される。

ここで画像表示媒体10は、電極を持たない一対の基板内の空間に2種類以上 の表示粒子群が封入された媒体である。

### [0084]

交流電圧が電極15に印加されると、画像表示媒体10内の黒色粒子18及び白色粒子20が表示基板14と非表示基板16との間を往復運動する。これにより、表示粒子同士の摩擦や表示粒子と基板との摩擦により黒色粒子18及び白色粒子20は摩擦帯電され、例えば、黒色粒子18がプラスに帯電され、白色粒子20は帯電されないか、又はマイナスに帯電される。なお、以下では、白色粒子20はマイナスに帯電されるものとして説明する。

### [0085]

そして、制御部60は、接続制御部19に指示して画像データに応じた位置の電極15に対応するスイッチ17Bのみをオンさせ、画像データに応じた位置の電極15に直流電圧を印加させる。例えば、非画像部に直流電圧を印加し、画像

部には直流電圧を印加しないようにする。

### [0086]

これにより、電極15に直流電圧が印加されていた場合、図6に示すように印字電極11が表示基板14と対向する部分にあったプラスに帯電された黒色粒子18は、電界の作用により非表示基板16側へ移動する。また、非表示基板16側にあったマイナスに帯電された白色粒子20は電界の作用により表示基板14側へ移動する。従って、表示基板14側には白色粒子20のみが現れるため、非画像部に対応する部分に画像は表示されない。

#### [0087]

一方、電極15に直流電圧が印加されていない場合、印字電極11が表示基板14と対向する部分にあったプラスに帯電された黒色粒子18は、電界の作用に表示基板14側にそのまま維持される。また、非表示基板16側にあったプラスに帯電された黒色粒子18は電界の作用により表示基板14側へ移動する。従って、表示基板14側には黒色粒子18のみが現れるため、画像部に対応する部分に画像が表示される。

これにより、表示基板 1 4 側には黒色粒子 1 8 のみが現れるため、画像部に対応する部分に画像が表示される。

### [0088]

このようにして、画像に応じて黒色粒子18及び白色粒子20が移動し、表示基板14側に画像が表示される。なお、白色粒子20が帯電されていない場合、黒色粒子18のみが電界の影響を受けて移動する。画像が表示されない部位での黒色粒子18は非表示基板16に移動し、表示基板14側からは白色粒子20によって隠蔽されるため画像の表示は可能である。また、画像表示媒体10の基板間に発生していた電界が消失した後も、表示粒子固有の付着力により表示された画像は維持される。また、これらの表示粒子は、基板間に電界が発生すれば再び移動することができるため、画像形成装置12により繰り返し画像を表示させることができる。

### [0089]

このように、空気を媒体として帯電した表示粒子を電界により移動させるため



、安全性が高い。また、空気は粘性抵抗が低いため、高速応答性を満足させるこ ともできる。

#### [0090]

#### - 第 4 実施形態-

以下、図面を参照して本発明の第4実施形態を詳細に説明する。図9は本発明の画像形成装置の他の例(第4の実施形態)を示す概略構成図であり、静電潜像担時体を用いる画像形成装置について示したものである。

図9に示す画像形成装置12は、矢印A方向に回転可能なドラム状の静電潜像 担持体24と、これに対向配置された矢印C方向に回転可能なドラム状の対向電 極26とから主に構成されており、静電潜像担持体24と、対向電極26との間 を矢印B方向に一対の基板間に表示粒子を封入した画像表示媒体10が挿通可能 である。

#### [0091]

静電潜像担持体24の周囲には、対向電極26が設けられた側のほぼ反対側に、静電潜像担持体24に近接するように帯電装置80が配置されており、帯電装置80の矢印A方向側の静電潜像担持体24表面に静電潜像が形成可能なように光ビーム走査装置82が配置されており、これら3つの部材により静電潜像形成部22が構成されている。

#### [0092]

静電潜像担持体24としては、感光体ドラム24を使用することができる。感光体ドラム24は、ドラム状にしたアルミニウムやSUSなどの導電性基体24Aの外周側に光導電層24Bを形成したもので、光導電層24Bとしては公知の種々の材料を使用することができる。たとえばα-Si、α-Se、As2Se3などの無機光導電性材料や、PVK/TNFなどの有機光導電性材料を用いることができ、これらはプラズマCVDや蒸着法やディッピング法などにより形成することができる。また必要に応じて電荷輸送層やオーバーコート層等を形成してもよい。また、導電性基体24Aは接地されている。

### [0093]

帯電装置80は、静電潜像担持体24の表面を所望の電位に一様に帯電するも

のである。帯電装置 8 0 は、感光体ドラム 2 4 の表面を任意の電位に帯電させられるものであればよく、本実施の形態では電極ワイヤに高電圧を印加し、静電潜像担持体 2 4 との間でコロナ放電を発生させて、感光体ドラム 2 4 の表面を一様に帯電するコロトロンを使用したものとする。この他にも、導電性のロール部材、ブラジやフィルム部材等を感光体ドラム 2 4 に接触させ、これに電圧を印加して感光体ドラム表面を帯電するものなど、公知の種々の帯電器を使用することができる。

### [0094]

光ビーム走査装置82は、帯電された静電潜像担持体24の表面を画像信号に基づいて微小スポット光を照射し、静電潜像担持体24上に静電潜像を形成するものである。光ビーム走査装置82は、画像情報にしたがって感光体ドラム24表面に光ビームを照射し、一様に帯電された感光体ドラム24上に静電潜像を形成するものであればよく、本実施の形態では光ビーム走査装置82内に設けられたポリゴンミラー84、折り返しミラー86、図示しない光源やレンズ等を備えた結像光学系により、所定のスポット径に調整されたレーザビームを画像信号に応じてオンオフさせながらポリゴンミラー84によって感光体ドラム24の表面を光走査させるROS(RasterOutputScanner)装置とする。この他にもLEDを所望の解像度に応じて並べたLEDヘッド等を使用してもよい。

### [0095]

対向電極 26 は、例えば弾性を有した導電性ロール部材で構成されている。これにより、画像表示媒体 10 とより密着させることができる。また、対向電極 26 は、静電潜像担持体 24 と図中矢印 B 方向へ図示しない搬送手段により搬送される画像表示媒体 10 を挟んで対向した位置に配置されている。対向電極 26 は、直流電圧電源 28 が接続されている。対向電極 26 は、この直流電圧電源 28 によりバイアス電圧  $V_B$ が印加される。この印加するバイアス電圧  $V_B$ は、例えば図 10 に示すように、静電潜像担持体 24 上の正の電荷が帯電した部分の電位を $V_H$ 、帯電されていない部分の電位を  $V_L$ とした場合、両者の中間の電位となるような電圧とする。

## [0096]

次に、第4実施形態における作用を説明する。

静電潜像担持体24が図9において矢印A方向に回転開始されると、静電潜像 形成部22により静電潜像担持体24上に静電潜像が形成される。一方、画像表 示媒体10は、図示しない搬送手段により図中矢印B方向へ搬送され、静電潜像 担持体24と対向電極26との間に搬送される。

### [0097]

ここで、対向電極 26 は図 10 に示すようなバイアス電圧  $V_B$ が印加されており、対向電極 26 と対向する位置の静電潜像担持体 24 の電位は  $V_H$ となっている。このため、静電潜像担持体 24 の表示基板 14 と対向する部分が正の電荷で帯電されていた場合(非画像部)で、かつ表示基板 14 の静電潜像担持体 24 と対向する部分に黒色粒子 18 が付着していた場合には、正に帯電している黒色粒子 18 は、表示基板 14 側から非表示基板 16 側へ移動し、非表示基板 16 に付着する。これにより、表示基板 14 側には白色粒子 20 のみが現れるため、非画像部に対応する部分に画像は表示されない。

### [0098]

一方、静電潜像担持体 24 の表示基板 14 と対向する部分が正の電荷で帯電されていない場合(画像部)で、かつ非表示基板 16 の対向電極 26 と対向する部分に黒色粒子 18 が付着していた場合には、対向電極 26 と対向する位置の静電潜像担持体 24 の電位は  $V_L$ となっているので、帯電された黒色粒子 18 は、非表示基板 16 側から表示基板 14 側へ移動し、表示基板 14 に付着する。これにより、表示基板 14 側には黒色粒子 18 のみが現れるため、画像部に対応する部分に画像が表示される。

#### [0099]

このようにして、画像に応じて黒色粒子18が移動し、表示基板14側に画像が表示される。なお、画像表示媒体10の基板間に発生していた電界が消失した後も、粒子固有の付着力及び粒子と基板間の鏡像力により表示された画像は維持される。また、黒色粒子18及び白色粒子20は、基板間に電界が発生すれば再び移動することができるため、画像形成装置12により繰り返し画像を表示させ

ることができる。

### [0100]

このように、対向電極26にバイアス電圧が印加されているため、黒色粒子18が表示基板14、非表示基板16の何れの基板に付着している場合であっても黒色粒子18を移動させることができる。このため、黒色粒子18を予め一方の基板側に付着させておく必要がない。また、コントラスト及び尖鋭度の高い画像を形成することができる。更に、空気を媒体として帯電した粒子を電界により移動させるため、安全性が高い。また、空気は粘性抵抗が低いため、高速応答性を満足させることもできる。

#### $[0\ 1\ 0\ 1\ ]$

以上、図面を参照して本発明の画像表示媒体を用いた、本発明の画像形成装置の実施形態について説明したが、本発明の画像形成装置は、これら実施形態に限定されるわけではなく、所望に応じた構成とすることができる。また、表示粒子の色の組合せを黒、白としたが、この組合せに限定されるわけではなく、所望色彩を有する表示粒子を、必要に応じて、適宜選択することができる。

### [0102]

# 【実施例】

以下、本発明を、実施例を挙げて更に具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。なお、以下の実施例及び比較例においては、既述の [本発明の画像形成装置の実施の形態] の項で説明した第1の実施形態に係る画像表示媒体および画像形成装置(図1に示す画像表示媒体および画像形成装置)を用いた。このとき、各部材の大きさ、材質等も既述の [本発明の画像形成装置の実施の形態] の項で説明したものと同様とした。

## [0103]

(白色粒子の作製)

### -分散液Aの調製-

下記組成を混合し、 $10 \text{ mm}\Phi$ のジルコニアボールにてボールミル粉砕を20時間実施して分散液Aを調製した。

#### <組成>

- ・メタクリル酸シクロヘキシル:64質量部
- ・酸化チタン(白色顔料):30質量部

(一次粒子径0.3μm、タイペークCR63:石原産業製)

- ・ポリマー微粒子(中空粒子):5質量部
  - (一次粒子径0.3μm、SX866(A):JSR製)
- · 带電制御剤: 1 質量部

(SBT-5-0016:オリエント化学工業製)

[0104]

-分散液Bの調製-

下記組成を混合し、分散液Aと同様にボールミルにて微粉砕して分散液Bを調製した。

#### <組成>

- ・炭酸カルシウム:40質量部
- ·水:60質量部

[0105]

一混合液Cの調製ー

下記組成を混合し、超音波機で脱気を10分間行い、ついで乳化機で攪拌して 混合液Cを調製した。

#### <組成>

- ·分散液B:7.0g
- · 2 0 %食塩水:5 0 g

[0106]

分散液 A 3 5 g とジビニルベンゼン 1 g と、重合開始剤 V 6 0 1、0.3 5 g とを秤量して充分混合し、超音波機で脱気を 1 0 分行った。この混合液を上記混合液 C の中に入れ、乳化機で乳化を実施した。次に、この乳化液を瓶に入れ、シリコーン詮をし、注射針を使用し、減圧脱気を充分行い、窒素ガスで封入した。次に、70 C で 1 0 時間反応させ粒子を得た。得られた微粒子粉をイオン交換水中に分散させ、塩酸水で炭酸カルシウムを分解させ、ろ過を行った。その後、充分な蒸留水で洗浄し、目開き:10  $\mu$  m、15  $\mu$  mのナイロン篩にかけ、粒度を

揃えた。これを乾燥させ、平均粒子径  $12.56\mu$  mの白色粒子 -1 (表示デバイス用粒子) を得た。

### [0107]

(黒色粒子1の作製)

分散液 A の代わりに、含窒素化合物としてジエチルアミノエチルメタクリレートを溶解させた下記分散液 D を用いた以外は、上記の白色粒子-1 の作製と同様にして、窒素原子を 0.048 mm o 1/g 含む黒色粒子-1 (本発明の表示デバイス用粒子)を作製した。得られた黒色粒子-1 の平均粒子径は  $13.5 \mu$  m であった。

### [0108]

### -分散液Dの調製-

下記組成を混合し、 $10 \text{ mm} \Phi$ のジルコニアボールにてボールミル粉砕を20時間実施して分散液Dを調製した。

#### <組成>

- ・メチルメタクリレート:53.46質量部
- ・ジエチルアミノエチルメタクリレート: 0.54質量部
- ・マイクロリスブラック:6質量部

### [0109]

(黒色粒子2の作製)

分散液Aの代わりに、含窒素化合物としてジエチルアミノエチルメタクリレートを溶解させた下記分散液Eを用いた以外は、上記の白色粒子-1の作製と同様にして、窒素原子を0.1mmo1/g含む黒色粒子-2(本発明の表示デバイス用粒子)を作製した。得られた黒色粒子-2の平均粒子径は13.34  $\mu$  mであった。

#### [0110]

#### -分散液Eの調製-

下記組成を混合し、 $10 \text{ mm}\Phi$ のジルコニアボールにてボールミル粉砕を20時間実施して分散液Eを調製した。

#### <組成>

ページ: 32/

- ・メチルメタクリレート:52.92質量部
- ・ジエチルアミノエチルメタクリレート: 1.08質量部
- ・マイクロリスブラック:6質量部

(チバスペシャリティケミカルズ製)

· 带電制御剤: 1 重量部

(COPY CHARGE PSY VP2038:クラリアントジャパン製)

#### [0111]

(黒色粒子3の作製)

分散液Aの代わりに、下記分散液Fを用いた以外は、上記の白色粒子-1の作製と同様にして、黒色粒子-3 (表示デバイス用粒子)を作製した。得られた黒色粒子-3の平均粒子径は13.24μmであった。

### [0112]

-分散液Fの調製-

下記組成を混合し、 $10 \text{ mm}\Phi$ のジルコニアボールにてボールミル粉砕を20時間実施して分散液Fを調製した。

#### <組成>

- ・メチルメタクリレート:90質量部
- ・マイクロリスブラック:10質量部

(チバスペシャリティケミカルズ製)

### [0113]

(里色粒子4の作製)

分散液Aの代わりに、含窒素化合物としてジエチルアミノエチルメタクリレートを溶解させた下記分散液Gを用いた以外は、上記の白色粒子-1の作製と同様にして、窒素原子を0.25mmo1/g含む黒色粒子-4(表示デバイス用粒子)を作製した。得られた黒色粒子-4の平均粒子径は13.27 $\mu$ mであった

### [0114]

-分散液Gの調製-

下記組成を混合し、10mmΦのジルコニアボールにてボールミル粉砕を20

ページ: 33/

時間実施して分散液Gを調製した。

### <組成>

- ・メチルメタクリレート:51.3質量部
- ・ジエチルアミノエチルメタクリレート: 2. 7質量部
- ・マイクロリスブラック:6質量部

(チバスペシャリティケミカルズ製)

### [0115]

< 実施例 1~2、比較例 1~2>

表1に示すように、上記したようにして得られた白色粒子および黒色粒子1~4を組み合わせた2組の表示デバイス用粒子を混合したセット(表示粒子1~4)を作製した。

この表示粒子1~4を用い、図1に示す第1の実施形態の画像形成装置に用いられる画像表示媒体対向配置された基板(表示基板14、非表示基板16)間の空隙に封入し、実施例1~2及び比較例1~2の画像表示媒体を得た。このとき、白色粒子と、黒色粒子と、の配合比率(個数基準)としては、白色粒子:黒色粒子=2:1となるようにした。

### $[0\ 1\ 1\ 6\ ]$

#### (評価)

得られた画像表示媒体及び画像形成装置について、以下に示す評価を行った。

### -駆動電圧-

白色粒子20と黒色粒子18とを質量比2:1で混合した二粒子の所定量を封入した上記画像表示媒体10の表示基板14の透明電極205に直流電圧100 Vを印加すると、非表示基板16側にあった負極性に帯電された白色粒子20の一部が電界の作用により表示基板14側へ移動し初め、直流電圧(駆動電圧)を印加すると表示基板14側へ多くの白色粒子20が移動して表示濃度はほぼ飽和する。

この時、正極性に帯電された黒色粒子18は非表示基板16側へ移動する。このあと、電圧を0Vとしても、表示基板14上の表示粒子は移動せず、表示濃度に変化はなかった。このとき印加する直流電圧を駆動電圧とし、この駆動電圧を

表1に示す。

## [0117]

ここで、画像の評価方法は、電圧の極性切替えの前後それぞれの画像において、 $20\,\mathrm{mm}\times20\,\mathrm{mm}$ の5ヶ所を濃度測定計X-R i t e 404で測定して、その5ヶ所の黒色の反射濃度の平均値を画像毎に算出した。平均反射濃度が1.2以上であれば、画像は良好であると判定した。また、画像ムラは、目視により判断した。

この黒色の反射濃度および画像ムラについて、初期表示の状態と、電圧の極性 切り替えを300Hzで1分間行い、これを合計5回繰り返して行った後につい て評価した結果を表1に示す。

[0118]

【表1】

	繰り返し表示後	画像ムラ	良奸	良好	1	まだら模様発生
評価結果		黑反射濃度	1.4	1.2	ı	6:0
	初期表示状態	画像ムラ	良好	良好	まだら模様発	まだら模様発生
		<b>黑反射濃度</b>	1.45	1.40	2000駆動不可	1.20
取動電圧		3	200	200	200	200
	窒素原子 9全有量	(mmol/g)	0.048	0.10	0.0	0.25
異色點子			累色粒子1	黑色粒子-2	黒色粒子-3	色粒子
白色約子	)		白色粒子1	白色粒子—1	白色粒子一1	白色粒子一1
色粒子と黒	~ ~~		ルド	表示粒子2	示粒子	表示粒子4
			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2

[0119]

表 1 に示す結果から、黒色粒子に含まれる窒素原子の含有量が、本発明の表示デバイス用粒子のように  $0.03\,\mathrm{mmol/g}\sim0.2\,\mathrm{mmol/g}$ の範囲内とすることにより、黒色の反射濃度が十分に高く、画像ムラが無く、また、長期に渡る繰り返し表示の後においても黒色の反射濃度の顕著な低下や、画像ムラの発生がなく、良好な画像が得られることがわかった。

### [0120]

### 【発明の効果】

以上に説明したように本発明は、繰返し書き換えても、画像濃度が低下して濃度コントラストが低下せず、さらに、画像の均一性が低下して画像むらの発生を防ぐことができる表示デバイス用粒子、これを用いた画像表示媒体並びに画像形成装置を提供することができる。

また、本発明は、駆動電圧を低く設定できると共に、外部からの衝撃および長時間の静置によっても長期に渡って安定な表示画像を確保することのできる画像表示媒体、及びこれを用いた画像形成装置を提供することができる。

### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】 本発明の画像形成装置の一例(第1の実施形態)を示す概略構成 図である。
- 【図2】 本発明の画像形成装置の他の例(第2の実施形態)を示す概略構成図である。
- 【図3】 図2に示す画像形成装置12の任意の面での画像形成部(画像表示媒体10)の模式断面図の一例を示したものである。
- 【図4】 図2に示す画像形成装置12の任意の面での画像形成部(画像表示媒体10)の模式断面図の他の例を示したものである。
- 【図5】 図2に示す画像形成装置12の任意の面での画像形成部(画像表示媒体10)の模式断面図の他の例を示したものである。
- 【図6】 本発明の画像形成装置の他の例(第3の実施形態)を示す概略構成図である。
  - 【図7】 印字電極の電極のパターンを示す模式図である。
  - 【図8】 印字電極の概略構成図である。

- 【図9】 本発明の画像形成装置の他の例(第4の実施形態)を示す概略構成図である。
  - 【図10】 静電潜像担持体及び対向電極における電位を示す図である。

# 【符号の説明】

1 0	画像表示媒体
1 1	印字電極
1 2	画像形成装置
1 3	印字電極11の表示基板14側の面
1 4	表示基板
1 5	電極
1 6	非表示基板
1 7 A	AC電源
1 7 B	DC電源
1 8	表示粒子 (黒色粒子)
1 9	接続制御部
2 0	表示粒子(白色粒子)
2 2	静電潜像形成部
2 4	静電潜像担持体(感光体ドラム)
2 4 A	導電性基体
2 4 B	光導電層
2 6	対向電極
2 8	直流電圧電源
6 0	制御部
8 0	带電装置
8 2	光ビーム走査装置
8 4	ポリゴンミラー
8 6	折り返しミラー
2 0 4	スペーサ
2 0 5	透明電極

2 0 6	ポリカーボネ	ート層
-------	--------	-----

# 【書類名】 図面

# 【図1】

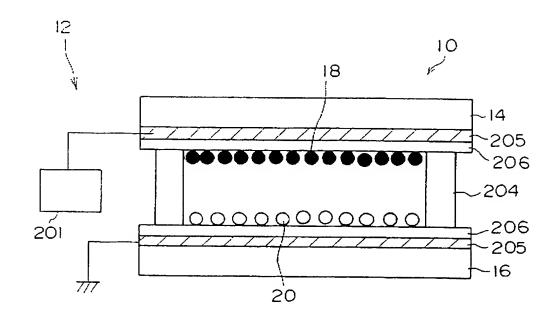
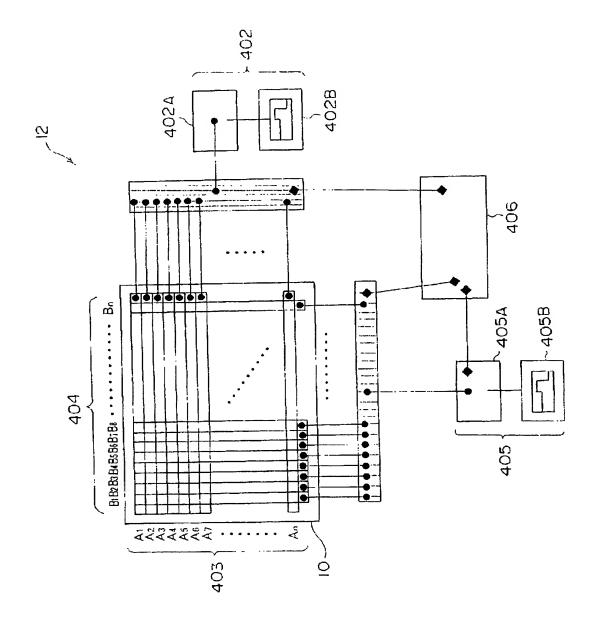
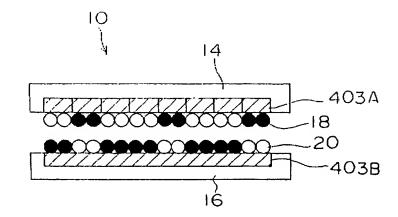


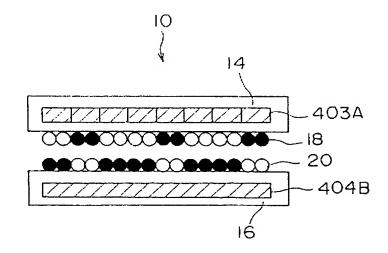
図2]



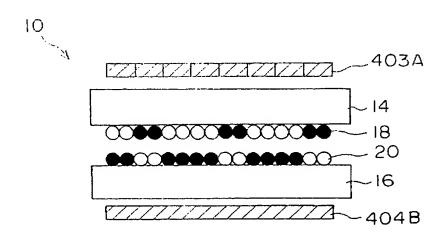
# 【図3】



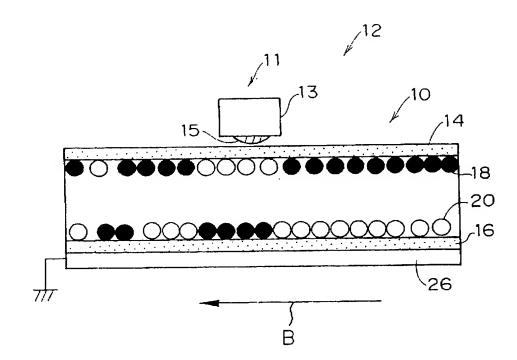
【図4】



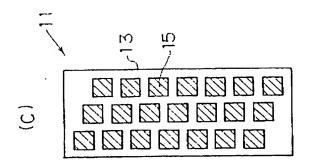
【図5】

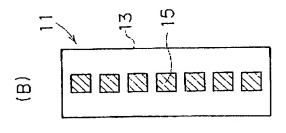


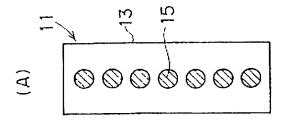
【図6】



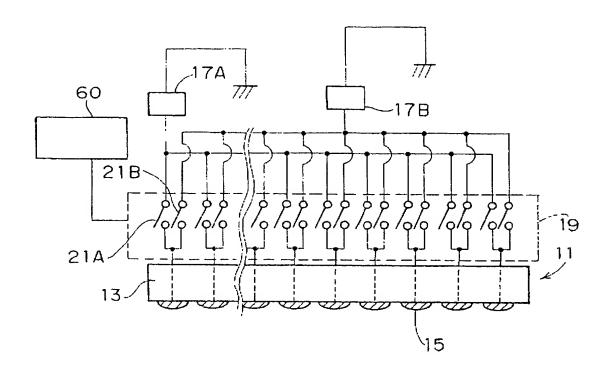
# 【図7】



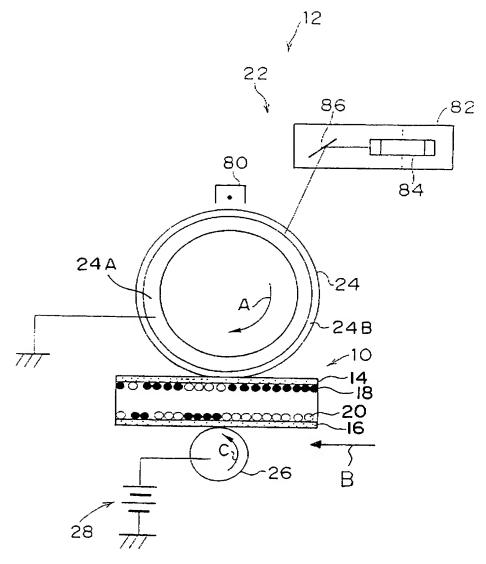




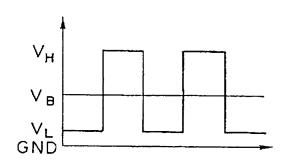
【図8】



【図9】



【図10】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】繰返し書き換えても、画像濃度が低下して濃度コントラストが低下せず、さらに、画像の均一性が低下して画像むらの発生を防ぐことができる表示デバイス用粒子を提供すること。

【解決手段】正又は負に帯電し得る性質、及び、色彩を有する表示デバイス用粒子において、窒素原子を、 $0.03\,\mathrm{mmol/g}\sim0.2\,\mathrm{mmol/g}$ の範囲内で含むことを特徴とする表示デバイス用粒子。

【選択図】 なし

## 特願2002-370481

# 出願人履歴情報

識別番号

[000005496]

1. 変更年月日 1996年 [変更理由] 住所変更

1996年 5月29日

東京都港区赤坂二丁目17番22号

住 所 氏 名 富士ゼロックス株式会社